

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-314109

(43)Date of publication of application : 25.10.2002

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 2001-394713

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 26.12.2001

(72)Inventor : YAMAMOTO HIROSHI
WADA KENJI

(30)Priority

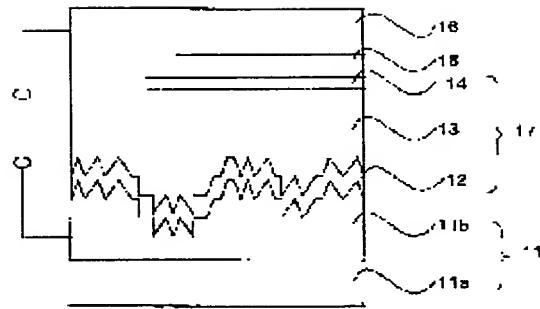
Priority number : 2001030028 Priority date : 06.02.2001 Priority country : JP

(54) UNIJUNCTION THIN FILM SOLAR CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film solar cell which has an enough light trapping effect, is equipped with a silicon layer that is reduced in defect density, and superior in efficiency.

SOLUTION: A unijunction thin film solar cell is equipped with a set of a transparent conductive layer and a photoelectric conversion layer formed on a board in this sequence, a plurality of holes are provided to the surface of the transparent conductive layer that comes into contact with the photoelectric conversion layer, and irregularities are provided to each inner surface of the holes.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-314109

(P2002-314109A)

(43)公開日 平成14年10月25日 (2002.10.25)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 L 31/04

識別記号

F I
H 01 L 31/04

テ-マコ-ト(参考)
H 5 F 0 5 1
M

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2001-394713(P2001-394713)
(22)出願日 平成13年12月26日 (2001.12.26)
(31)優先権主張番号 特願2001-30028(P2001-30028)
(32)優先日 平成13年2月6日 (2001.2.6)
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005049
シャープ株式会社
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(72)発明者 山本 浩史
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤーブ株式会社内
(72)発明者 和田 健司
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤーブ株式会社内
(74)代理人 100065248
弁理士 野河 信太郎

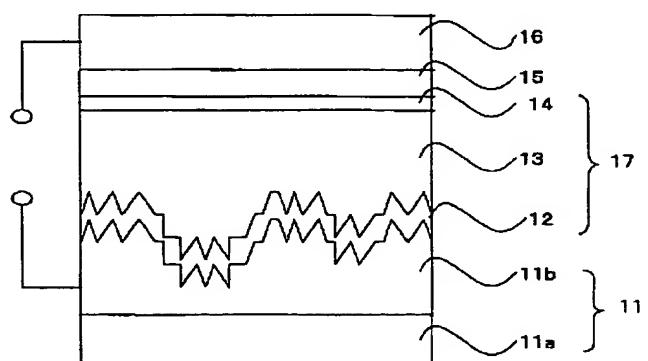
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 単接合型薄膜太陽電池及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 十分な光閉込効果を有しつつ、欠陥密度を低減させたシリコン層を有する高効率な薄膜太陽電池及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 基板上に、透明導電層及び光電変換層がこの順に1組積層されて構成されてなり、前記透明導電層が光電変換層側の表面に複数の穴を有しており、該穴の表面に凹凸が形成されている単接合型薄膜太陽電池。



(2)

**I
【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 基板上に、透明導電層及び光電変換層がこの順に 1 組積層されてなり、前記透明導電層が光電変換層側の表面に複数の穴を有しており、該穴の表面に凹凸が形成されていることを特徴とする単接合型薄膜太陽電池。

【請求項 2】 光電変換層が p i n 接合により形成されてなり、i 層が結晶質層により形成されている請求項 1 に記載の薄膜太陽電池。

【請求項 3】 基板の表面に、複数の穴が形成されており、該穴の表面に凹凸が形成されている請求項 1 又は 2 に記載の薄膜太陽電池。

【請求項 4】 透明導電層の表面に形成された穴の直径が 200 nm 以上、2000 nm 以下の範囲にあり、該穴の深さが 50 nm 以上、1200 nm 以下の範囲にあり、該穴の表面にある凹凸の高低差が 10 nm 以上、300 nm 以下の範囲にある請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の薄膜太陽電池。

【請求項 5】 穴が形成された透明導電層表面の前記穴以外の表面に凹凸が形成されており、該凹凸の高低差が 10 nm 以上、300 nm 以下の範囲にある請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の薄膜太陽電池。

【請求項 6】 透明導電層が、酸化亜鉛を主体として形成されてなる請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の薄膜太陽電池。

【請求項 7】 光電変換層を構成する i 層が、シリコン又はシリコン合金を含む請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の薄膜太陽電池。

【請求項 8】 i 層の (220) X 線回折ピークの積分強度 I₂₂₀ と、(111) X 線回折ピークの積分強度 I₁₁₁ の比 I₂₂₀ / I₁₁₁ が 5 以上である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の薄膜太陽電池。

【請求項 9】 透明導電層が基板面に対して配向している請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の薄膜太陽電池。

【請求項 10】 請求項 1 から 9 のいずれか 1 つに記載の単接合型薄膜太陽電池を製造するに際し、基板及び/又は透明導電層の表面をエッティングすることにより、透明導電層の表面に複数の穴及び凹凸を形成することを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 11】 請求項 1 から 9 のいずれか 1 つに記載の単接合型薄膜太陽電池を製造するに際し、透明導電層を、その表面に穴が形成されるように成膜することにより、透明導電層の表面に複数の穴及び凹凸を形成することを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は単接合型薄膜太陽電池及びその製造方法に関し、より詳細には高い光電変換効率を有する単接合型薄膜太陽電池及びその製造方法に関する。

2

【0002】

【従来の技術】 将来の需給が懸念され、かつ地球温暖化現象の原因となる二酸化炭素排出の問題がある石油等の化石燃料の代替エネルギー源として太陽電池が注目されている。この太陽電池は、光エネルギーを電力に変換する光電変換層に p n 接合を用いており、この p n 接合を構成する半導体として一般的にはシリコンが最もよく用いられている。

【0003】 シリコンのなかでも、光電変換効率の点からは、単結晶シリコンを用いることが好ましい。しかし、原料供給や大面積化、低コスト化の問題がある。一方、大面積化及び低コスト化を実現するのに有利な材料として、アモルファスシリコンを光電変換層とした薄膜太陽電池も実用化されている。さらには、単結晶シリコン太陽電池レベルの高くて安定な光電変換効率と、アモルファスシリコン太陽電池レベルの大面積化、低コスト化を兼ね備えた太陽電池を実現するために、結晶質シリコンの光電変換層への使用が検討されている。特に、アモルファスシリコンの場合と同様の化学的気相成長法（以下、CVD 法とする）による薄膜形成技術を用いて、結晶質シリコン薄膜を形成した薄膜太陽電池（以下、結晶質シリコン薄膜太陽電池とする）が注目されている。

【0004】 高効率な薄膜太陽電池を実現する上で重要な技術の 1 つに光閉込効果がある。光閉込効果とは、光電変換層に接する透明導電層あるいは金属層の表面を凹凸化して、その界面で光を散乱させることで光路長を延長させ、光電変換層での光吸収量を増大させるものである。

【0005】 光閉込効果を利用した技術として、例えば、特許第 1681183 号公報及び特許第 2862174 号公報に、ガラス基板上に形成した透明導電層の粒径や凹凸の大きさを規定した太陽電池用基板を得ることが開示されている。光閉込効果による光電変換効率の向上は、光電変換層の膜厚を低減する作用がある。これにより、特にアモルファスシリコン太陽電池の場合には、Staeble-Wronski 効果に起因する光電変換効率の劣化を抑制できる。また、光吸収特性のためにアモルファスシリコンと比較して数倍から十数倍となる数 μm オーダーもの厚さが必要とされる結晶質シリコン太陽電池の場合には、製膜時間を大幅に短縮することができる。すなわち、光閉込効果によって薄膜太陽電池の実用化への大きな課題である高効率化、安定化及び低コスト化の全てを向上させることができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、今までのところ、精力的な研究開発が行われているにもかかわらず、結晶質シリコン薄膜太陽電池の光電変換効率は、アモルファスシリコン太陽電池の光電変換効率と比較して同等レベルでしかない。

【0007】 H. Yamamoto は、PVSEC-

(3)

3

11, Sapporo, Japan, 1999において、ガラス基板の表面に微視的な表面凹凸を有する酸化錫を積層したAsahi-U基板上に、プラズマCVD法により微結晶シリコンを形成した場合、酸化錫の表面に垂直な方向にシリコンの結晶粒が優先的に成長し、異なる凹凸表面から成長した互いに結晶方位の異なる結晶粒同士がぶつかることによって多量の欠陥が発生することを報告した。このような欠陥は、キャリアの再結合中心となるため、光電変換効率を著しく劣化させることになる。

【0008】また、H. Yamamotoらは、表面凹凸を有する酸化錫の上に、さらに酸化亜鉛を厚く積層することで凹凸の程度を小さくした場合、酸化錫の場合と同様に、酸化亜鉛の表面に垂直な方向にシリコン結晶粒が成長し、異なる凹凸表面から成長した結晶粒同士はぶつかるが、それらの方位差が小さいため、発生する欠陥が少なくなることを同時に報告した。つまり、結晶質シリコン薄膜中の欠陥を低減するには、基板の表面凹凸ができるだけ小さくすればよいのは明らかである。しかし、表面凹凸をなくす、あるいは小さくすることは、光閉込効果を向上させて光電変換効率の高い薄膜太陽電池を得る目的に対して相反する結果をもたらす。

【0009】上述の特許第1681183号公報及び特許第2862174号公報に開示された、表面に凹凸形状を有する透明導電層が形成されたガラス基板は、未だ十分な低コスト化が実現されておらず、薄膜太陽電池の普及を妨げる要因の一つとなっている。

【0010】上記の解決策として、透明導電層に酸化亜鉛を使用することが注目されている。酸化亜鉛は透明導電層として広く用いられている酸化錫又はITO等の材料と比較して安価であり、さらに、耐プラズマ性が高いという利点を有しており、薄膜太陽電池用透明導電層の材料として好適である。

【0011】酸化亜鉛を薄膜太陽電池用透明導電層の材料として用いた例は、特許第2974485号公報、特開平10-65197号公報及び特開平11-233800号公報に開示されている。上記の公報では、透明導電層として酸化亜鉛層をスパッタリング法により作製し、この酸化亜鉛層をエッチングすることにより、表面に凹凸形状を設けた薄膜太陽電池が開示されている。しかし、これらの例は全て、アモルファスシリコン太陽電池の透明導電層に酸化亜鉛を単に用いたものであり、結晶質シリコン中の薄膜に、欠陥密度の低減と高い光閉込効果とを両立させる好適な透明導電層表面の構造は、未だ明らかとはなっていない。

【0012】本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、十分な光閉込効果を有しつつ、欠陥密度を低減させたシリコン層を有する高効率な単接合型薄膜太陽電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

(4)

4

【課題を解決するための手段】この発明によれば、基板上に、透明導電層及び光電変換層がこの順に1組積層されてなり、前記透明導電層が光電変換層側の表面に複数の穴を有しており、該穴の表面に凹凸が形成されている単接合型薄膜太陽電池が提供される。また、この発明によれば、上記単接合型薄膜太陽電池を製造するに際し、基板及び／又は透明導電層の表面をエッチングすることにより又は透明導電層をその表面に穴が形成されるように成膜することにより、透明導電層の表面に複数の穴及び凹凸を形成する単接合型薄膜太陽電池の製造方法が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の単接合型薄膜太陽電池は、主として、基板上に透明導電層、光電変換層がこの順に1組積層されて構成される。

【0015】本発明の太陽電池に用いることができる基板としては、太陽電池全体を支持し、補強するものであれば特に限定されるものではなく、さらに耐熱性を有するもの（例えば、200°C程度）が好ましい。また、ス20 パーストレート型の太陽電池に使用し得るもののが好ましい。例えば、ガラス；ポリイミド、PET、PEN、PES、テフロン（登録商標）等の耐熱性の高分子フィルム；ステンレス鋼（SUS）、アルミニウム板等の金属、セラミック等を単独又は積層構造で用いることができる。なかでも、耐熱性を有し、透明であることが好ましい。これらの基板は、適当な強度及び重量等を備える膜厚、例えば、0.1～30mm程度の膜厚であることが適当である。また、基板の利用態様に応じて、さらに絶縁膜、導電膜、バッファ層等又はこれらが組み合わされて形成されていてもよい。

【0016】基板は、その表面、好ましくは、後述する透明導電層側に、複数の穴が形成されていてもよい。また、この穴の表面には凹凸が形成されていてもよい。これらの穴及び凹凸の形状や大きさ等は、後述するよう40 に、透明導電層の光電変換層側に穴や凹凸を生じさせることができるように設定することが好ましく、後述する透明導電層の膜厚、材料等に応じて、適宜調整することができる。具体的には、略立方体、直方体、円柱、円錐、球、半球等又はこれらの複合形状が挙げられ、穴の直径は、200～2000nm程度、穴の深さは50～1200nm程度、凹凸の高低差は10～300nm程度が挙げられる。

【0017】なお、基板は、穴が形成された基板表面の穴以外の表面に凹凸が形成されていてもよい。この場合の凹凸の高低差は10～300nm程度が挙げられる。上記において、穴の直径に対する穴の深さの比率および凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率は、例えば、0.05～3程度、好ましくは0.1～2程度が挙げられる。また、別の観点から、穴の個数密度は、0.1～5個/ μm^2 程度、好ましくは0.5～2個/ μm^2 程度が挙げ

(4)

5

られる。基板表面に穴又は凹凸等を形成する方法は、後述するように、透明導電層表面に穴又は凹凸等を形成する方法と同様に行うことができる。なかでも、サンドブラスト法による加工が適当である。

【0018】基板上に形成される透明導電層としては、特に限定されるものではなく、例えば、 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 、ITO等の透明導電材等の単層又は積層層により形成することができる。なかでも耐プラズマ性が高い ZnO が好ましい。透明導電層は、抵抗率を低減するという観点から、不純物が含有されていてもよい。この場合の不純物は、ガリウムやアルミニウム等のIII族元素が挙げられる。その濃度は、例えば、 $5 \times 10^{-20} \sim 5 \times 10^{-21} / \text{cm}^3$ が挙げられる。透明導電層の膜厚は、 $0.1 \text{ nm} \sim 2 \mu\text{m}$ 程度が挙げられる。これらは、基板上に、スパッタ法、真空蒸着法、EB蒸着法、常圧CVD法、減圧CVD法、ソルゲル法、電析法等によって形成することができる。なかでも、透明導電層の透過率や抵抗率を結晶質シリコン薄膜太陽電池に適したものに制御しやすいことからスパッタ法が好ましい。

【0019】透明導電層は、後述する光電変換層側の表面に複数の穴が形成されている。また、その穴の表面にさらに凹凸が形成されていることが好ましい。透明導電層の表面に穴及び凹凸の双方を形成する場合には、十分な太陽光の散乱又は反射状態を得ることができ、さらに光電変換効率の高い光吸収特性と欠陥密度の低減を両立させることができるとため、より好ましい。

【0020】これらの穴及び凹凸は、光電変換層の光吸収特性に適した太陽光の散乱又は反射状態を生じさせることができ、この上に積層する光電変換層の欠陥密度低減に適した数、大きさ、形状、深さ等を有する。例えば、太陽光スペクトルの中心の波長 $450 \sim 650 \text{ nm}$ 程度の中波長のみならず、さらに長波長に対しても十分な光散乱効果を生じさせることができるもののが好ましい。具体的には、略立方体、直方体、円柱、円錐、球、半球等又はこれらの複合形状等が挙げられる。穴の直径は $200 \sim 2000 \text{ nm}$ 程度、好ましくは $400 \sim 1200 \text{ nm}$ 程度、穴の深さは $50 \sim 1200 \text{ nm}$ 程度、好ましくは $100 \sim 800 \text{ nm}$ 程度、凹凸の高低差は $10 \sim 300 \text{ nm}$ 程度、好ましくは $20 \sim 200 \text{ nm}$ 程度である。穴の直径に対する穴の深さの比率および凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率は、例えば、 $0.05 \sim 3$ 程度、好ましくは $0.1 \sim 2$ 程度である。また、別の観点から、穴の個数密度は、 $0.1 \sim 5 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 程度、好ましくは $0.5 \sim 2 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 程度である。

【0021】穴が形成された透明導電層表面の穴以外の表面には、さらに凹凸が形成されていることが好ましい。この場合の凹凸の高低差は $10 \sim 300 \text{ nm}$ 程度、好ましくは $20 \sim 200 \text{ nm}$ 程度である。また、凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率又は穴の個数密度は上記と同程度が挙げられる。

6

【0022】透明導電層は、基板面に対して配向していることが好ましい。ここで基板面に対して配向しているとは、X線回折における特定面に対する回折ピークが全回折ピークの積分強度の和に対して 60% 以上、より好ましくは 70% 以上となることを意味する。これにより、透明導電層におけるエッチング等の処理による面方位依存性の影響がなくなり、透明導電層の光電変換層側の表面に形成される穴や凹凸が均一となり、ひいては薄膜太陽電池の光電変換特性を均一化することができる。また、配向性の向上とともに、エッチング処理後に形成される穴の深さが大きくなり、波長 700 nm 以上の長波長光を効果的に吸収することができる。例えば、酸化亜鉛を透明導電層に用いた場合では、X線回折法で得られる(0001)回折ピークの積分強度が、全回折ピークの積分強度の和に対して 70% 以上となっていることが、電気的、光学的特性の上からより好ましい。

【0023】透明導電層の表面に、上記のような複数の穴及び凹凸を形成する方法としては、透明導電層の表面をエッチャント等で処理する化学的方法、透明導電層の表面にイオンやプラズマ等を照射する物理的方法、さらには、マグнетロンスパッタリング法によって透明導電層を作製する場合の条件を、自然に穴及び凹凸が発生するように設定する方法、上述したように基板自体にエッチングや機械加工を施すことで、その上に形成される透明導電層に穴及び凹凸を発生させる方法等の種々の方法が挙げられる。

【0024】化学的方法は、エッチャントの種類、濃度又はエッチング時間等を適宜変更することにより、透明導電層の表面形状を容易に制御することができ、好ましい。また、エッチャントで処理する場合、製造コストの低減を考慮すると、エッチャント中に透明導電層を浸漬する方法がこのましい。エッチャントとしては、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、酢酸、蟻酸、過酸化水素、過塩素酸等の酸溶液の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。なかでも、塩酸及び酢酸が好ましい、これらの溶液は、例えば、 $0.05 \sim 5$ 重量%程度の濃度で使用することができる。特に酢酸のような比較的弱い酸の場合には、 $0.15 \sim 5$ 重量%程度の濃度で使用することができる。また、アルカリ溶液として、水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム等の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。なかでも、水酸化ナトリウムが好ましい。これらの溶液は、 $1 \sim 10$ 重量%程度の濃度で使用することができる。

【0025】物理的方法では、例えば、イオンやプラズマの種類、発生方法、運動エネルギー等を制御することで、透明導電層の表面に穴又は凹凸を形成することができる。さらに、成膜条件を制御する方法では、例えば、特許第28620174号公報に記載されているように成膜条件を制御する。これにより、透明導電層の結晶粒

(5)

7

径及び配向性を制御することができ、透明導電層の表面に穴又は凹凸を形成することができる。基板に凹凸を形成する方法では、例えば、特開平10-70294号公報に記載のサンドブラスト法が挙げられる。なお、上記方法は、単独で行ってもよいし、2種以上を組み合わせて行ってもよい。

【0026】透明導電層上に形成される光電変換層は、 $p-i-n$ 接合により形成される。 $p-i-n$ 接合を構成する p 層、 i 層及び n 層は、結晶質層により形成されていてもよいし、非晶質層によって形成されていてもよいが、少なくとも i 層は、結晶質層により形成されていることが好ましい。ここで「結晶質」とは、特に注意するがない限り、多結晶及び单結晶のほか、いわゆる微結晶又はマイクロクリスタルと呼ばれる結晶成分等の全ての結晶状態を含む。結晶質層は、 i 層中において部分的に含まれていてもよいが、 i 層全体にわたって含まれていることが好ましい。結晶質層を構成する材料は、シリコン等の元素半導体、シリコン合金（例えば、炭素が添加された Si_xC_{1-x} 、ゲルマニウムが添加された Si_xGe_{1-x} 又はそのほかの不純物等が添加されたシリコン等の合金化されたシリコン）等が挙げられる。光電変換層が結晶質を含むシリコン又はシリコン合金からなる層を含むことにより、アモルファスシリコンでは光電変換を利用できない波長700nm以上の長波長光を十分に利用することができる。

【0027】光電変換層を構成する p 層及び n 層は、全体又は部分的に結晶質層であってもよいし、全体が非晶質層であってもよい。これら p 層及び n 層を構成する材料は、結晶質層を構成する材料と同じものを用いることができる。本発明の単接合型の薄膜太陽電池では、光電変換層を構成する p 層、 i 層及び n 層のすべてが結晶質シリコンを含む層からなるもの、 i 層と p 層又は n 層のいずれか透明導電層に接する方の層とが結晶質シリコンを含む層であることが好ましい。

【0028】光電変換層を構成する p 層は、III族元素（例えば、ボロン、アルミニウム、ゲルマニウム、インジウム、チタン等）が含有された層である。 p 層は、単層であってもよいし、III族元素濃度が異なる又は徐々に変化する積層層により形成されていてもよい。III族元素濃度としては、例えば、0.01~8原子%程度が挙げられる。 p 層の膜厚は、例えば、1~200nm程度が挙げられる。 p 層は、シリコン又はシリコン合金からなる層を p 型の導電型を有するように形成することができる方法であれば、どのような方法によっても形成することができる。このような層を形成する方法としては、代表的にはCVD法が挙げられる。ここでのCVD法としては、常圧CVD、減圧CVD、プラズマCVD、ECRプラズマCVD、高圧CVD、低温CVD等が挙げられる。なかでも、RFからVHFの周波数帯の高周波によるもの、ECRプラズマCVD法、これらの

8

組み合わせ等が好ましい。例えば、プラズマCVD法を利用する場合には、その条件は、周波数10~200MHz程度、パワー数W~数kW程度、チャンバー内圧力0.1~20Torr程度、基板温度は室温~600°C程度等が挙げられる。

【0029】 p 層を形成する際に使用するシリコン含有ガスとしては、例えば、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiF_4 、 SiH_2Cl_2 、 $SiCl_4$ 等が挙げられる。シリコン含有ガスは、通常、希釈ガスとして、 H_2 、Ar、He、Ne、Xe等の不活性ガスとともに使用される。なかでも H_2 ガスが好ましい。シリコン含有ガスと希釈ガスとの混合比は、一定で又は変化させながら、例えば、容量比で1:1~1:100程度とすることが適當である。なお、ドーピングガスとしては、任意にIII族元素を含有するガス、例えば、 B_2H_6 等を用いてもよい。

【0030】この場合、シリコン含有ガスとIII族元素を含有するガスとの混合比は、CVD等の成膜装置の大きさ、得ようとするIII族元素濃度等に応じて適宜調整することができ、一定で又は変化させながら、例えば、容量比で1:0.001~1:1程度とすることができる。なお、III族元素のドーピングは、上記のようにシリコン層の成膜と同時にあってもよいが、シリコン層を形成した後、イオン注入、シリコン層の表面処理又は固相拡散等により行ってもよい。なお、任意に、シリコン含有ガス等にフッ素含有ガスを添加してもよい。フッ素含有ガスとしては、例えば、 F_2 、 SiF_4 、 SiH_2F_2 等が挙げられる。この場合のフッ素含有ガスの使用量は、例えば、水素ガスの0.01~10倍程度が挙げられる。

【0031】 i 層は、実質的に p 型及び n 型の導電型を示さない層であるが、光電変換機能を損なわない限り、非常に弱い p 型又は n 型の導電型を示すものであってもよい。 i 層は、上記した方法により形成することができるが、なかでも、プラズマCVD法により形成することができる。その場合の膜厚は、例えば、0.1~10μm程度が挙げられる。 i 層を形成する場合の使用ガスとしては、III族元素を含まない以外は、 p 層と実質的に同様のものを同様に用いることができる。また、成膜条件としては、 p 層と実質的に同様のものが挙げられる。

【0032】 n 層は、通常、太陽電池の $p-i-n$ 接合に使用される n 層であれば、特に限定されるものではなく、V族元素を含むガス、例えば、 PH_3 等を使用する以外は、 p 層及び i 層と同様に形成することができる。ドナーとなる不純物としては、例えば、リン、砒素、アンチモン等が挙げられ、不純物濃度は、10¹⁸~10²⁰cm⁻³程度が挙げられる。 n 層の膜厚は、例えば、10~100nm程度が挙げられる。なお、 p 層、 i 層、 n 層は、別々に成膜条件を設定し、それぞれ非晶質成分を含

(6)

9

む層又は含まない層等として形成してもよいが、プラズマCVD法により、使用ガス流量を変化させながら、任意に他の条件も変化させながら、連続的に形成することが好ましい。これにより、p層からn層にわたって堆積の中断を伴わない一体的な層として形成することができる。

【0033】また、光電変換層、特に、i層は、(220) X線回折ピークの積分強度 I_{220} と(111) X線回折ピークの積分強度 I_{111} の比 I_{220}/I_{111} が5以上である場合には、非常に欠陥の少ない光電変換層が形成されており、高い光電変換効率が得られるため、好ましい。

【0034】本発明の薄膜太陽電池は、基板側から光を入射させるスーパーストレート型及び光電変換層側から光を入射させるサブストレート型のいずれであってもよいが、透明基板上に、透明電極、光電変換層がこの順に1組形成され、さらに光電変換層上に導電層が形成された、スーパーストレート型の薄膜太陽電池であることが好ましい。なお、サブストレート型の太陽電池では、基板としては、金属基板あるいは表面に金属が被覆された基板が用いられ、透明導電層は金属面により反射された光の散乱層として機能する。ここでの導電層は、透明導電層のほか、通常一般に電極材料として使用できる導電材からなるものであればよい。また、基板及びp層、i層、n層の間に、任意にバッファ層、中間層、導電層、絶縁層、保護層等の1以上をさらに備えていてもよい。このような薄膜太陽電池は、1つの基板に、並列又は直列に複数個形成された太陽電池モジュールとしてもよいし、さらに他の構造の薄膜太陽電池と組み合わせた太陽電池モジュールとして構成されていてもよい。

【0035】以下、本発明の単接合型薄膜太陽電池の実施例を詳細に説明するが、これらによって本発明は限定されない。

【0036】実施例1

この実施例における単接合型薄膜太陽電池は、スーパーストレート型の太陽電池であり、図1に示すように、ガラス板11aとその上に形成された透明導電層11bとかなる薄膜太陽電池用基板11上に、結晶質シリコン光電変換層17、裏面反射層15、裏面電極16がこの順に積層されてなる。結晶質シリコン光電変換層17は、p型結晶質シリコン層12、i型結晶質シリコン層13及びn型結晶質シリコン層14からなる。透明導電層11b表面には、ガラス板11aには至らない概略球形の穴が多数形成されており、穴の表面及び穴が形成されている表面に凹凸を有している。

【0037】このような単接合型薄膜太陽電池は、以下のように形成した。まず、表面が平滑なガラス板11a上に、基板温度150°C、成膜圧力0.3Torrの条件下で、マグネットロンスパッタリング法により、透明導電層11bとして酸化亜鉛膜を厚さ1200nmとなるよう

(6)

10

に形成し、薄膜太陽電池用基板11とした。透明導電層11bには、 $1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 程度のガリウムが添加されている。この結果、得られた透明導電層11bのシート抵抗は6Ω/□であり、波長800nmの光に対する透過率は80%であった。また、透明導電層11bに対してX線回折法を行ったところ、(0001)回折ピークの積分強度が全回折ピークの積分強度の和に対して75%であった。続いて、透明導電層11b表面をエッチングした。基板11を、液温25°Cの1重量%酢酸水溶液に180秒浸した後、基板11の表面を純水で十分に洗浄した。エッチング後の透明導電層11bの表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が200~1400nm程度の概略円形の穴が多数形成されていることが分かった。また、個数密度は0.8個/ μm^2 であった。

【0038】この穴及び周辺の表面形状を原子間力顕微鏡により観察した。透明導電層11bの表面形状の概略を、図2に示す。図2において、透明導電層11bの表面に形成された穴の1つの深さ21は80~1000nm程度の分布を有しており、穴の直径22に対する穴の深さ21の比率はおよそ0.1~1の範囲であった。さらに穴の表面には凹凸が形成されており、この凹凸の大きさ(凹凸の高低差)23は10~280nm程度の分布を有しており、凹凸の間隔24は100~900nm程度であった。この凹凸間隔24に対する凹凸大きさ23の比率は、約0.1~1の範囲であった。また、穴表面以外の部分に形成されている凹凸の大きさは10nm程度以下であった。

【0039】次いで、高周波プラズマCVD法により、透明導電層11b上に、厚さ20nmのp型結晶質シリコン層12、厚さ2μmのi型結晶質シリコン層13、厚さ30nmのn型結晶質シリコン層14を順に積層して、結晶質シリコン光電変換層17を作製した。成膜時の基板温度は各々の層において200°Cとした。p型結晶質シリコン層12形成時には、SiH₄ガスを流量比で5倍のH₂ガスにより希釈したものを原料ガスとして用いるとともに、さらにB₂H₆ガスをSiH₄ガス流量に対して0.01%添加して成膜した。また、i型結晶質シリコン層13形成時には、p型結晶質シリコン層12と同様の原料ガスを、n型結晶質シリコン層14形成時には、さらにPH₃ガスをSiH₄ガス流量に対して0.01%添加して用いた。

【0040】プラズマCVD装置(図示せず)から一旦、得られた基板11を取り出した後、結晶質シリコン光電変換層17に対してX線回折法を行ったところ、(220) X線回折ピークの積分強度 I_{220} と(111) X線回折ピークの積分強度 I_{111} の比 I_{220}/I_{111} は3であった。ここで、実際に得られたX線回折ピークは、結晶質シリコン光電変換層17中のi型結晶質シリコン層13単体の情報ではないが、i型結晶質シリ

(7)

11

コン層13に比べてp型及びn型結晶質シリコン層12及び14層の膜厚は非常に薄いので、i型結晶質シリコン層13の結晶配向性を反映しているものとして差し支えない。なお、透明導電層11bの表面形状及び結晶質シリコン光電変換層17の配向性を表1に示す。

【0041】その後、マグネトロンスパッタリング法により裏面反射層15として酸化亜鉛を厚さ50nm、電子ビーム蒸着法により裏面電極16として銀を厚さ500nmで形成し、ガラス板11a側から光を入射するスープーストレート型の単接合型薄膜太陽電池を完成した。得られた薄膜太陽電池のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下における電流-電圧特性を表2に示す。

【0042】実施例2

透明導電層11b表面のエッチングの際に、基板11を酢酸水溶液に浸す時間を240秒とした以外は実施例1と同様にして単接合型薄膜太陽電池を作製した。結晶質シリコン光電変換層17の形成前に、透明導電層11bの表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が400~1000nm程度の概略円形の穴が多数形成されていることが分かった。また、個数密度は1個/μm²程度であった。実施例1と同様にして結晶質シリコン光電変換層17の形成した後、表面形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により表面形状を測定した。原子間力顕微鏡により測定した透明導電層11bの表面形状の概略を図3に示す。

【0043】前記穴の深さ31は100~700nm程度の分布を有しており、穴の直径32に対する穴の深さ31の比率は、約0.1~1の範囲であった。また、穴の表面及び穴が形成されていない表面にも凹凸が形成されており、この凹凸の大きさ33(凹凸の高低差)は20~200nm程度の分布を有しており、凹凸の間隔34は200~800nm程度の分布を有していた。穴以外の表面の凹凸は20~40nm程度であった。この凹凸間隔34に対する凹凸大きさ33の比率は、約0.1~1の範囲であった。実施例1の場合と比較して、エッチング時間を長くすることにより、透明導電層11b表面に形成される穴及び凹凸の形状がより均一化されたものと考えられる。この実施例における透明導電層11bの表面形状及び結晶質シリコン光電変換層17の配向性を表1に、得られた薄膜太陽電池のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下における電流-電圧特性を表2に示す。

【0044】実施例3

i型結晶質シリコン層13の形成の際に、SiH₄ガスを流量比で30倍のH₂ガスにより希釈したものと原料ガスとすること以外は実施例2と同様にして単接合型薄膜太陽電池を作製した。結晶質シリコン光電変換層17形成後にX線回折を行ったところ、(220)X線回折ピークの積分強度I₂₂₀と(111)X線回折ピークの

12

積分強度I₁₁₁とのI₂₂₀/I₁₁₁は5.5であった。透明導電層11bの表面形状及び結晶質シリコン光電変換層17の配向性を表1に、得られた薄膜太陽電池のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下における電流-電圧特性を表2に示す。

【0045】比較例1

従来技術を用いた例として、表面が平滑なガラス板(11aに相当する)上に形成する透明導電層を、常圧CVD法により形成した酸化錫と、さらにその上にマグネトロンスパッタリング法により形成した酸化亜鉛を被覆したもの用い、エッチングを行わないこと以外は実施例1と同様にして単接合型薄膜太陽電池を作製した。

【0046】酸化錫は、特許第2862174号公報に開示されている方法に従って作製した。すなわち、表面に酸化ケイ素膜が形成されているガラス板を600°Cに熱し、SnCl₄、水、メタノール、フッ酸をN₂ガスで希釈したものをガラス板の表面に吹き付けることにより、凹凸の平均高さが150nm、平均間隔が180nm、凹凸の間隔に対する凹凸の高低差は約0.5~2の範囲である表面凹凸形状を有する酸化錫を作製した。なお、この酸化錫の表面には概略円形の穴は見られなかった。この酸化錫の平均膜厚は600nm、シート抵抗は10Ω/□、波長800nmの光に対する透過率は78%であった。酸化亜鉛は、結晶質シリコン層形成中に生じる水素プラズマによる酸化錫の還元反応を防止するために設けられており、厚さは30nmと薄いので、酸化錫表面の凹凸形状にはほとんど影響を与えない。

【0047】実施例1と同様にして結晶質シリコン光電変換層17を形成した後、X線回折法を行ったところ、

(220)X線回折ピークの積分強度I₂₂₀と(111)X線回折ピークの積分強度I₁₁₁の比I₂₂₀/I₁₁₁は1.5であった。透明導電層11bの表面形状及び結晶質シリコン光電変換層17の配向性を表1に、得られた薄膜太陽電池のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下における電流-電圧特性を表2に示す。

【0048】比較例2

透明導電層11b表面のエッチングの際に、基板を酢酸水溶液に浸す時間を60秒とした以外は実施例1と同様にして単接合型薄膜太陽電池を作製した。透明導電層11bを形成した後、結晶質シリコン光電変換層17を形成する前に走査型電子顕微鏡で観察した透明導電層11bの表面形状及び結晶質シリコン光電変換層17の配向性を表1に、得られた薄膜太陽電池のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下における電流-電圧特性を表2に示す。

【0049】実施例4

酸化亜鉛からなる透明導電層11bの表面エッチングを行った後、さらに酸化亜鉛を膜厚50nm積層して透明導電層を得る以外は、実施例1と同様にして単接合型薄

(8)

13

膜太陽電池を作製した。表面エッチング後の透明導電層11bの成膜条件は、実施例1と異なり、成膜圧力を3mTorrとした。この成膜条件で、ガラス基板上に成膜した透明導電層11bに対してX線回折法を行ったところ、ランダム配向であった。結晶質シリコン光電変換層17の形成前に、透明導電層11bの表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、実施例1と異なり、透明導電層11b上全面に凹凸が形成されていた。凹凸高さは20～280nm程度の分布（穴以外の表面：20～50nm）を有していた。これはランダム配向条件で形成した透明導電層が縞状に成長したために凹凸が全面に形成されたものと考えられる。透明導電層11bの表面形状及び結晶質シリコン光電変換層17の配向性について表1に、この薄膜太陽電池のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下における電流-電圧特性を表2に示す。

【0050】実施例5

図4に示したように、表面が平滑なガラス板の代わりに、表面形状を加工したガラス基板11aを用いた薄膜太陽電池用基板11を形成し、さらに、その上に膜厚1000nmの透明導電層11bを形成した基板11を用いる以外、実施例1と同様に単接合型薄膜太陽電池を作製した。ガラス板11aの表面形状は、アルミナ製の平均粒径1μmの砥粒を用いてサンドblast処理を行うことによって、加工した。サンドblast処理条件は、噴射圧力を3～4kg/cm²程度、噴射距離を8cm程度に設定し、噴射角度を90°、加工用の台の速度を25mm/分、噴射量を50g/分程度に設定した。結晶質シリコン光電変換層17の形成前に、透明導電層11bの表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が400～1000nm程度の概略円形の穴を、個数密度1個/μm²程度で有していることが分かった。

【0051】この穴及び周辺の表面形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により表面形状を測定したところ、穴の深さは100～700nm程度に分布しており、穴の直径に対する穴の深さの比率は、約0.1～1

(8)

14

の範囲であった。また、穴の表面及び穴が形成されていない表面にも凹凸が形成されており、この凹凸の大きさは20～1000nm程度に分布しており、凹凸の間隔は100～400nm程度の分布を有していた。この凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率は、約0.1～1の範囲であった。透明導電層11bの表面形状及び結晶質シリコン光電変換層17の配向性について表1に、この薄膜太陽電池のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下における電流-電圧特性を表2に示す。

【0052】比較例3

ガラス板11a表面の加工条件以外は、実施例5と同様にして単接合型薄膜太陽電池を作製した。ガラス板11aの表面形状は、アルミナ製の平均粒径20μmの砥粒を用いてサンドblast処理を行うことにより、加工した。サンドblast処理条件は、噴射圧力を3～4kg/cm²程度、噴射距離を8cm程度に設定し、噴射角度を90°、加工用の台の速度を250mm/分、噴射量を50g/分程度に設定した。結晶質シリコン光電変換層17の形成前に、透明導電層11bの表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が800～3000nm程度の概略円形の穴を、個数密度0.3個/μm²程度有していることが分かった。

【0053】この穴及び周辺の表面形状を詳細に調べるために、原子間力顕微鏡により表面形状を測定したところ、穴の深さは700～200nm程度で分布しており、穴の直径に対する穴の深さの比率は、約0.5～2の範囲であった。また、穴の表面及び穴が形成されていない表面にも凹凸が形成されており、この凹凸の大きさは150～500nm程度で分布しており、凹凸の間隔は200～800nm程度で分布していた。この凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率は、約0.5～2の範囲であった。透明導電層11bの表面形状及び結晶質シリコン光電変換層17の配向性を表1に、この薄膜太陽電池のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下における電流-電圧特性を表2に示す。

【0054】

【表1】

(9)

15

	エッティング時間(秒) その他形成条件	透明導電層の表面形状				結晶質シリコン光電変換層の配向性 I_{220}/I_{111}
		穴の直径(nm)	穴の深さ(nm)	穴表面の凹凸大きさ(nm)	穴以外の凹凸大きさ(nm)	
実施例1	180	200~1400	80~1000	10~280 平均120	<10	3
実施例2	240	400~1000	100~700	20~200 平均150	20~40	3
実施例3	240	400~1000	100~700	20~200 平均150	20~40	5.5
実施例4	180 酸化亜鉛を2層積層	200~1400	80~1000	20~280 平均130	20~50	3
実施例5	—	400~1000	100~700	30~120 平均80	30~120	3
比較例1	酸化錫上に酸化亜鉛を被覆	—	—	平均150	—	1.5
比較例2	60	50~200	10~100	<10	<10	3
比較例3	—	800~3000	700~2000	150~500 平均350	150~500	1.4

16

【0055】

* * 【表2】

	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	形状因子	光電変換効率 (%)
実施例1	25.0	0.53	0.70	9.28
実施例2	25.8	0.53	0.70	9.57
実施例3	25.8	0.65	0.72	10.22
実施例4	26.0	0.53	0.70	9.65
実施例5	25.5	0.53	0.70	9.48
比較例1	24.9	0.50	0.66	8.22
比較例2	22.8	0.53	0.72	8.70
比較例3	25.4	0.48	0.65	8.09

【0056】表1及び2によれば、比較例1では透明導電層上に平均150nmの凹凸が形成されていたのに対し、実施例1及び2では、比較例1の凹凸と比べて大きく、かつ、深さより直径が大きい穴が形成され、さらにこれらの穴の表面に穴より小さな凹凸が形成されていた。また、実施例1及び2の開放電圧では、比較例1比べて高い値が得られた。これは、実施例1及び2が、比較例1に比べて、結晶質シリコン光電変換層の配向性が向上しており、その上に形成された結晶質シリコン光電変換層においても配向性が維持され、欠陥の導入を防止したためと考えられる。また、実施例1及び2では、開放電圧が比較例1より高いだけでなく、短絡電流も比較例1と同等以上であることから、実施例1及び2の透明導電層上に結晶質シリコン光電変換層を形成することで、光閉込効果を維持しつつ、基板の凹凸による結晶質シリコン光電変換層への欠陥密度の導入を防止することが可能となった。

【0057】さらに、実施例2では実施例1よりも短絡電流が高い。実施例1と実施例2とでは、穴の直径、深さ及び穴表面の凹凸の大きさがあまり変化していないことから、実施例2において穴表面以外にも10nm以上の凹凸が形成されていることが原因で高い光閉込効果が発生しているものと考えられる。実施例3では、結晶質シリコン光電変換層の配向性 I_{220}/I_{111} が5.5と、

実施例1及び2における結晶質シリコン光電変換層の配向性 $I_{220}/I_{111}=3$ よりも高いため、高い開放電圧及び形状因子を示している。このことから結晶質シリコン光電変換層の配向性 I_{220}/I_{111} が5以上であることが好ましいと考えられる。また、比較例2では実施例1及び2よりも穴及び凹凸が小さすぎるために、光閉込効果が発生せず、短絡電流が低下した。比較例3では開放電圧及び形状因子だけでなく、結晶質シリコン光電変換層の配向性も低下していることから、穴の直径、深さ及び凹凸が大きすぎるために結晶質シリコン光電変換層に欠陥が導入され、開放電圧が低下しているものと考えられる。

【0058】したがって単接合型薄膜太陽電池の結晶質シリコン光電変換層に、欠陥密度の低減と高い光閉込効果とを両立させるのに適した穴の直径、深さおよび凹凸大きさが存在し、穴の直径が200nm以上、200nm以下以下の範囲にあり、穴の深さが50nm以上、1200nm以下の範囲に、穴の表面および穴以外の表面にある凹凸大きさが10nm以上300nm以下の範囲にあることが好ましいと考えられる。また、実施例4及び5では、それぞれ透明導電層の積層、ガラス基板のサンドプラス加工により実施例2と同等の穴及び凹凸を表面にもつ透明導電層を形成し、実施例2と同等の電流-電圧特性を有する単接合型薄膜太陽電池を形成して

(10)

17

いる。このことから、高光電変換効率を示す薄膜太陽電池の形成には透明導電層の表面形状が重要であり、透明導電層のエッチングのみならず、透明導電層の積層やガラス基板のサンドブラスト加工及びそれらの組み合わせ等が有効であると考えられる。

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、透明導電層の光電変換層側の表面に穴及び凹凸が形成されているため、十分な光閉込効果を有しつつ、欠陥密度を低減させた光電変換層を有する高効率な単接合型薄膜太陽電池を得ることができるとともに、このような単接合型薄膜太陽電池を安価に製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の単接合型薄膜太陽電池（実施例1）を示す要部の概略断面図である。

【図2】図1における透明導電層の表面形状を説明するための模式図である。

【図3】本発明の単接合型薄膜太陽電池（実施例2）における透明導電層の表面形状を説明するための模式図である。

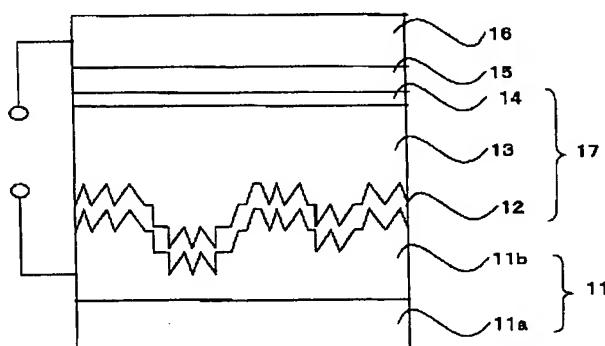
【図4】本発明の単接合型薄膜太陽電池（実施例5）を

示す要部の概略断面図である。

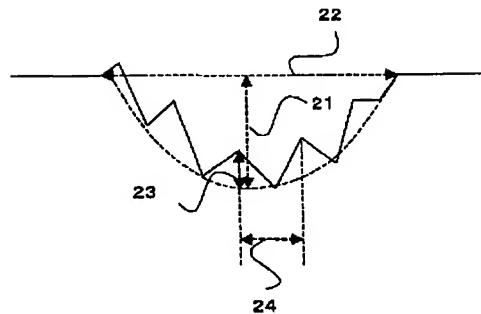
【符号の説明】

1 1	基板
1 1 a	ガラス板
1 1 b	透明導電層（第1透明導電層）
1 1 c	透明導電層（第2透明導電層）
1 2	p型シリコン層
1 3	i型シリコン層
1 4	n型シリコン層
1 5	裏面反射層
1 6	裏面電極
1 7	結晶質シリコン光電変換層
2 1	穴の深さ
2 2	穴の直径
2 3	凹凸大きさ（凹凸の高低差）
2 4	凹凸間隔
3 1	穴の深さ
3 2	穴の直径
3 3	凹凸大きさ（凹凸の高低差）
3 4	凹凸間隔

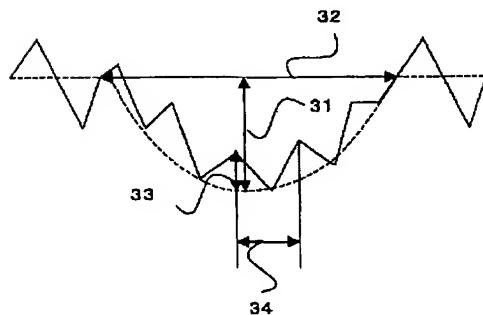
【図1】



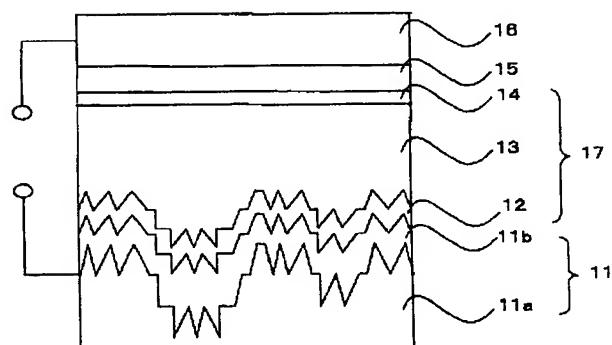
【図2】



【図3】



【図4】



(11)

フロントページの続き

F ターム(参考) 5F051 AA03 AA04 CA15 CB15 CB21
DA04 FA02 FA19 GA03

THIS PAGE BLANK (USPTO)